

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 012 410
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79105036.2

(51) Int. Cl.³: **B 01 J 19/00, B 01 J 3/04,**
C 08 F 2/16
// F28D1/06

(22) Anmeldetag: 10.12.79

(30) Priorität: 16.12.78 DE 2854450

(71) Anmelder: **HOECHST Aktiengesellschaft, WERK**
KNAPSACK, D-5030 Hürth (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **25.06.80**
Patentblatt 80/13

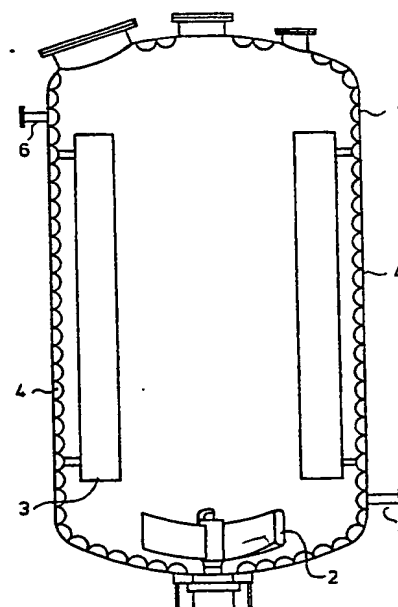
(72) Erfinder: **Komischke, Peter, Klosterstrasse 39,**
D-5030 Efferen (DE)
Erfinder: **Wissel, Kurt, Dr., Kreuzknippchen 80,**
D-5301 Urfeld (DE)
Erfinder: **Prell, Lorenz, Dr. Kraus-Strasse 9,**
D-5030 Knapsack (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LU**
NL SE

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter und deren Verwendung bei der Polymerisation von Monomeren.**

(57) Bei einem Verfahren zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter durch indirekte Kühlung oder Erwärmung mit Hilfe eines Kühl- oder Heizmediums, welches durch einen zwischen der Wand des Behälters und einer darauf angebrachten Wärmetauschfläche gebildeten Raum hindurchgeführt wird, ist die Wärmetauschfläche auf der Innenwand des Behälters angebracht. Das Verfahren kann beispielsweise zur Zuführung der Aufheizenergie oder zur Abführung der Reaktionswärme bei der Polymerisation von Monomeren wie der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid angewendet werden.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens kann aus einem Behälter (1) bestehen, welcher mit Stromstörblechen (3) und mit mindestens einem mehrflügeligen Rührwerk (2) versehen ist. Dabei können auf der Innenwand des Behälters (1) Wärmetauschkonstruktionen (4) wie Halbschlangen oder Kanäle aus Winkelprofilen angeordnet sein (vgl. die Figur).



EP 0 012 410 A1

ACTORUM AG

HOECHST AKTIENGESellschaft

HOE 78/H 034

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

- 5 Verfahren und Vorrichtung zur großtechnischen
Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter

10

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter durch indirekte Kühlung oder Erwärmung mit Hilfe eines Kühl- oder Heizmediums, welches durch einen
15 zwischen der Wand des Behälters und einer darauf angebrachten Wärmetauschfläche gebildeten Raum hindurchgeführt wird, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sowie die Anwendung dieses Verfahrens zur Zuführung der Aufheizenergie und/oder zur Abführung der Reaktionswärme bei der Polymerisation von Monomeren, insbesondere bei der Suspensions-Polymerisation von Vinylchlorid.
20

- Es ist bekannt, zur Wärmezufuhr und -abfuhr und gegebenenfalls gleichzeitigen Durchmischung chemisch miteinander reagierender Flüssigkeiten oder Feststoffpartikel temperierte
25 Kessel zu verwenden, wobei diese Kessel insbesondere bei Krustenbildung bequeme Reinigungsmöglichkeiten bieten. Die Kessel können durch einen außen angebrachten Mantel gekühlt oder beheizt werden, wobei der Wärmeübergang um ein Mehrfaches verbessert werden kann, wenn der Kessel mit einem
30

Rührwerk versehen ist. Dabei kann der Kessel als Mantel beispielsweise aufgeschweißte Halbroherschlangen oder Winkelprofile aufweisen ("Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 2, 1972, Seiten 5 439 und 440).

- Zur Durchführung von Polymerisationen, beispielsweise Suspensions- oder Massepolymerisationen, in Großansätzen werden Autoklaven verwendet, wobei die Temperatur im
- 10 Autoklav durch Abfuhr der Polymerisationswärme konstant auf einem optimalen Wert gehalten wird. Die Wärmeabfuhr erfolgt dabei durch die Wand des Autoklaven, welcher einen von einem Kühlmedium durchströmten Doppelmantel aufweist (DE-AS 2 038 363, DE-PS 2 032 700).
- 15 Nachteilig ist insbesondere die Erwärmung oder Kühlung eines großen Behälters durch seine Wand, weil bei ihm das Verhältnis von Wandfläche zu Behältervolumen besonders ungünstig ist, woraus ein pro Zeit- und Volumeneinheit geringer spezifischer Durchsatz resultiert.
- 20 Hinzu kommt, daß die Wandstärke bei Behältern mit zunehmender Größe, insbesondere bei Druckbehältern, überproportional erhöht werden muß, wodurch der auf die Flächeneinheit bezogene Wärmedurchgang zusätzlich verschlechtert wird. Man kann zwar die Wärmetauschfläche
- 25 durch den Einbau von Kühlschlangen, Kühlfingern oder Kühlplatten über die Fläche des Behältermantels hinaus vergrößern. Jedoch werden einerseits durch solche Einbauten, welche in der Regel technisch komplizierte Konstruktionen darstellen, die Rühr- und Strömungsverhältnisse im Behälter ungünstig beeinflußt und ander-
- 30 seits ist eine Reinigung eines mit Einbauten versehenen Behälters, welche bei der Durchführung von Anbackungen hervorrufenden Prozessen, beispielsweise Polymerisationen, häufig erfolgen muß, in der Regel erst nach Ausbau der
- 35 Einbauten möglich. Ein weiterer Nachteil sind schließlich die bei Einbauten stets auftretenden strömungstoten

Ecken, an denen bevorzugt Anbackungen auftreten, welche den Wärmeübergang verschlechtern und insbesondere bei Polymerisationen durch Eintragen von Bruchstücken in das erzeugte Produkt dessen Qualität herabsetzen.

5

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur großtechnischen Durchführung exothermer und endothermer Prozesse in einem Behälter anzugeben, wobei der Raum zwischen der Wand des Behälters und einer darauf angebrachten Wärmetauschfläche von einem flüssigen Medium zum Entzug oder zur Übertragung von Wärme aus oder in den Behälterinhalt durchströmt wird, bei welchen die dem Behälterinhalt zugewandte temperierte Fläche vergrößert ist. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Wärmetauschfläche auf der Innenwand des Behälters angebracht ist.

Weiterhin kann beim Verfahren gemäß der Erfindung auch der Druck des Kühl- oder Heizmediums in dem Raum zwischen der Wand des Behälters und der darauf angebrachten Wärmetauschfläche dem Druck innerhalb des Behälters stetig angepaßt werden. In diesem Fall kann die Wandstärke der Wärmetauschfläche auch bei hohen Drucken innerhalb des Behälters klein und damit der Wärmedurchgangswiderstand niedrig gehalten werden.

Bei dem beim Verfahren gemäß der Erfindung verwendeten Behälter ist die Wärmeaustauschfläche bis zu 57 % größer als bei einer glatten Behälterwand. Darüberhinaus werden dabei der Wärmetransport durch die Wand durch die auftretenden günstigen Strömungsverhältnisse gefördert und gleichzeitig eventuelle Feststoffanbackungen an der Wand unterdrückt.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche aus einem mit Stromstörblechen versehenen Behälter besteht, in dem sich mindestens ein mehrflügeliges Rührwerk befindet und auf dessen Wand 5 Wärmetauschkonstruktionen angeordnet sind, kann dadurch gekennzeichnet sein, daß die Wärmetauschkonstruktionen auf der Innenwand des Behälters angeordnet sind.

10 Die genannte Vorrichtung kann wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

- a) als Wärmetauschkonstruktion eine Halbrohrschlange dient,
- 15 b) die Halbrohrschlange eng gewickelt ist,
- c) die Wärmetauschkonstruktion wellblechartig ausgebildet ist,
- 20 d) als Wärmetauschkonstruktion Kanäle aus Winkelprofilen dienen,
- e) die Wärmetauschkonstruktionen aufgeschweißt sind.

25 Bei der genannten Vorrichtung kann die Wandstärke der Wärmetauschkonstruktionen kleiner gewählt werden, da die Wand des Behälters für mechanische Stabilisierung sorgt. Dadurch wird der Wärmedurchgang deutlich verbessert. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, 30 daß Behälter, welche einem Druck von beispielsweise 17 bar standhalten sollen, mit steigendem Volumen eine größere Wandstärke (25 m^3 : 17 mm; 100 m^3 : 25 mm; 200 m^3 : 38 mm) aufweisen müssen, während die Wärmetauschkonstruktion bei der Vorrichtung zur Durchführung 35 des erfindungsgemäßen Verfahrens in allen Fällen nur eine Wandstärke von etwa 3 mm erfordert. In der beige-

fügten graphischen Darstellung ist die übertragbare Wärmeleistung für Behälter verschiedener Größe wiedergegeben; und zwar gilt Kurve 1 für Behälter nach dem Stand der Technik und Kurve 2 für Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Der Behälter der erfindungsgemäßen Vorrichtung enthält keine strömungstoten Ecken und ist manuell oder mit Hilfe von Hochdruckwasser leicht zu reinigen, ohne daß vorher im Behälterinnern Demontagen durchgeführt werden müssen.

Wendet man das erfindungsgemäße Verfahren auf die Polymerisation von Monomeren an, so kann die Aufheizzeit bei gleicher Temperatur des Heizmediums verkürzt bzw. in gleicher Zeit bei niedrigerer Temperatur des Heizmediums aufgeheizt werden. Bei der diskontinuierlichen Durchführung des Suspensions-Polymerisationsprozesses zur Herstellung von Polyvinylchlorid wird dadurch die Anbackung von Polymerisat an der Wand verringert und damit die Qualität des Produktes verbessert (Verringerung der Zahl der sog. Stippen).

In der Zeichnung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch und teilweise im Schnitt dargestellt.

Im zylindrischen Behälter 1 sind mehrere Stromstörbleche 3 angebracht. Im unteren Bereich des Behälters 1 befindet sich ein mehrflügeliges Rührwerk 2, dessen Welle den Boden des Behälters 1 durchdringt. Im vertikalen Bereich des Behälters 1 ist als seine Wärmetauschkonstruktion 4 eine eng gewickelte Halbrohrschlange aufgeschweißt, durch welche mit Hilfe eines Eintrittsstutzens 5 und eines Austrittsstutzens 6 Heiz- bzw. Kühlmedium hindurchleitbar ist.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichbaren Vorteile werden anhand der folgenden Beispiele dargelegt.

5 Beispiel 1 (Stand der Technik)

Ein für einen Druck von 17 bar ausgelegter, stehend angeordneter, 25 m³ fassender, mit einem Rührwerk versehender, zylindrischer Behälter, auf dessen Außenwand
10 eine Halbroherschlange aufgeschweißt ist (vergl. "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 2, Seite 439, Abb. 16 D), wurde mit 24 m³ Wasser von 20° C gefüllt. Nach Einschalten des Rührers wurde
15 durch die Halbroherschlange Heißwasser (95° C) hindurchgeleitet und die Aufheizzeit, bis das im Behälter befindliche Wasser eine Temperatur von 55° C aufwies, zu 36 Minuten ermittelt. Die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge betrug $1,63 \times 10^3$ kW.

20

Beispiel 2 (Stand der Technik)

In den im Beispiel 1 verwendeten Behälter wurden 24 m³ Wasser von 55° C vorgelegt. Nach Einschalten des Rührers
25 wurde Wasser von 20° C durch die Halbroherschlange geführt und stündlich 1400 kg Sattdampf (120° C) in den Behälter eingeleitet, wodurch das im Behälter befindliche Wasser konstant auf 55° C gehalten wurde. Die pro Zeiteinheit abgeführte Wärmemenge betrug $0,962 \times 10^3$ kW.

30

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Ein für einen Druck von 17 bar ausgelegter, stehend angeordneter, 25 m³ fassender, mit einem Rührwerk versehener, zylindrischer Behälter, auf dessen Innenwand
35

eine Halbroherschlange von 3 mm Wandstärke aufgeschweißt ist, wurde mit 24 m³ Wasser von 20° C gefüllt. Nach Einschalten des Rührers wurde durch die Halbroherschlange Heißwasser (95° C) hindurchgeleitet und die Aufheizzeit, 5 bis das im Behälter befindliche Wasser eine Temperatur von 55° C aufwies, zu 20 Minuten ermittelt. Die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge betrug 2,97 x 10³ kW; d. h. 182 % der Wärmemenge, welche nach dem Stand der Technik (vergl. Beispiel 1) zuführbar ist.

10

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

In den im Beispiel 3 verwendeten Behälter wurden 24 m³ 15 Wasser von 55° C vorgelegt. Nach Einschalten des Rührers wurden Wasser von 20° C durch die Halbroherschlange geführt und stündlich 2480 kg Sattedampf (120° C) in den Behälter eingeleitet, wodurch das im Behälter befindliche Wasser konstant auf 55° C gehalten wurde. Die pro 20 Zeiteinheit abgeführte Wärmemenge betrug 1,70 x 10³ kW; d. h. 177 % der Wärmemenge, welche nach dem Stand der Technik (vergl. Beispiel 2) abführbar ist.

25 Beispiel 5 (Stand der Technik)

In den im Beispiel 1 verwendeten Behälter wurden nach Einschalten des Rührers folgende Substanzen eingefüllt:

30 13800 kg entmineralisiertes Wasser
 3,1 kg teilverseiftes Polyvinylacetat
 2,6 kg Hydroxypropylmethylcellulose
 15 kg Sorbitanmonolaurat

35 Nach Verdrängen der Luft durch Evakuieren wurden 8300 kg Vinylchlorid und 5 kg Bis-(2-äthylhexyl)peroxidcarbonat (65%ig) zugegeben. Durch Durchleiten von Heißwasser (95° C)

durch die Halbroherschlange wurde der Behälterinhalt in 29 Minuten auf 55°C , die Reaktionstemperatur, erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde Wasser von 20°C so durch die Halbroherschlange geführt, daß diese 5 Temperatur konstant gehalten wurde.

Nach beendeter Polymerisation wurde der Behälter entspannt, die Suspension durch Strippen mit Wasserdampf vom restlichen Vinylchlorid befreit und das Polyvinylchlorid aus der Suspension 10 abgeschleudert. Es wurden je Stunde 995 kg Polyvinylchlorid erzeugt.

Zur Qualitätsbeurteilung des erzeugten Polyvinylchlorids wurden durchgeführt:

15

a) Bestimmung des K-Wertes (nach DIN 53 726, Ausgabe Juni 1961) : 70

b) Bestimmung des Schüttgewichtes: 470 g/cm^3

20

c) Ausführung des sog. Stippentestes. Hierzu wurde ein Walzfell von 0,2 mm Stärke hergestellt, wozu das Produkt 15 min bei 140°C gewalzt wurde. Durch Auszählen von je 100 cm^2 Folie wurde als Mittel aus 5 Auszählungen die Zahl der Stippen zu 12 ermittelt.

25

Der Behälter wurde schließlich mit Hochdruckwasser von 250 bar gereinigt. Das Reinigungswasser wurde filtriert und ca. 0,5 kg Feststoffanteile ermittelt, welche von den Wandverkrustungen des Behälters herrühren.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

- In den im Beispiel 3 verwendeten Behälter wurden die im
5 Beispiel 5 genannten vier Substanzen unter Rühren einge-
führt. Nach Verdrängen der Luft durch Evakuieren wurden
8300 kg Vinylchlorid und 6,1 kg Bis-(2-äthylhexyl)per-
oxidicarbonat (65 %ig) zugegeben. Durch Durch-
leiten von Heißwasser (95° C) durch die Halbrohrschlange
10 wurde der Behälterinhalt in 14 Minuten auf 55° C, die
Reaktionstemperatur, erwärmt. Nach Erreichen der Reaktions-
temperatur wurde Wasser von 20° C so durch die Halbrohr-
schlange geführt, daß diese Temperatur konstant gehalten
wurde.
- 15 Nach beendeter Polymerisation wurde, wie in Beispiel 5 an-
gegeben, weiterverfahren. Dabei wurden je Stunde 1250 kg
Polyvinylchlorid, d. h. 126 % in Bezug auf den Stand der
Technik (vergl. Beispiel 5), erzeugt. Im Reinigungswasser
wurden 0,2 kg Feststoffanteile ermittelt, welche von den
20 Wandverkrustungen des Behälters herrühren.

Zur Qualitätsbeurteilung des erzeugten Polyvinylchlorids
wurden die Tests wie in Beispiel 5 durchgeführt:

- 25 a) K-Wert: 70
b) Schüttgewicht: 475 g/cm³
c) 5 Stippen je 100 cm² Folie

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/H 034

5 Verfahren und Vorrichtung zur großtechnischen
Durchführung exothermer und endothermer Pro-
zesse in einem Behälter

10

Patentansprüche

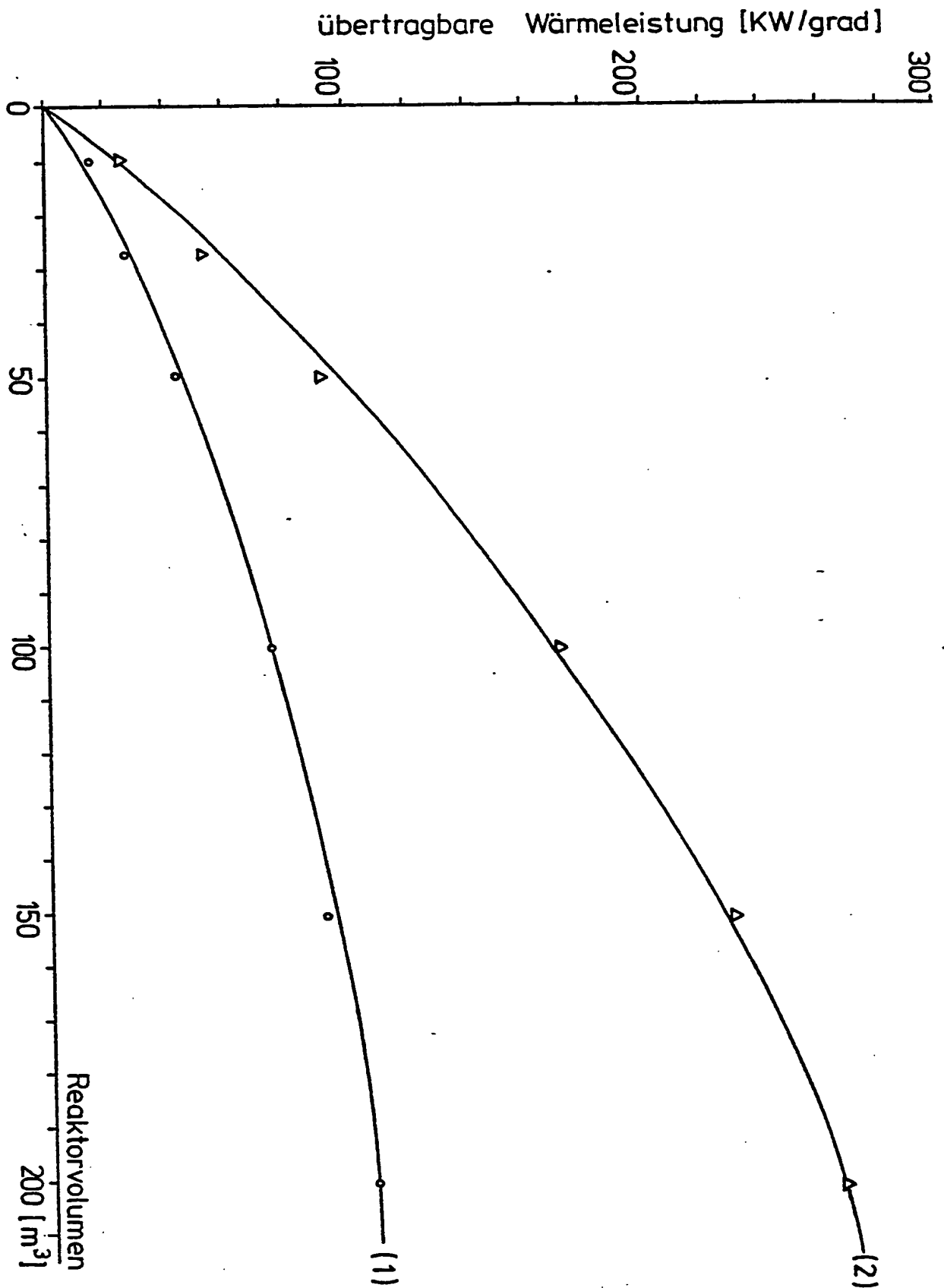
1) Verfahren zur großtechnischen Durchführung exothermer
und endothermer Prozesse in einem Behälter durch indi-
15 rekte Kühlung oder Erwärmung mit Hilfe eines Kühl- oder
Heizmediums, welches durch einen zwischen der Wand des
Behälters und einer darauf angebrachten Wärmetauschfläche
gebildeten Raum hindurchgeführt wird, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Wärmetauschfläche auf der Innenwand
20 des Behälters angebracht ist.

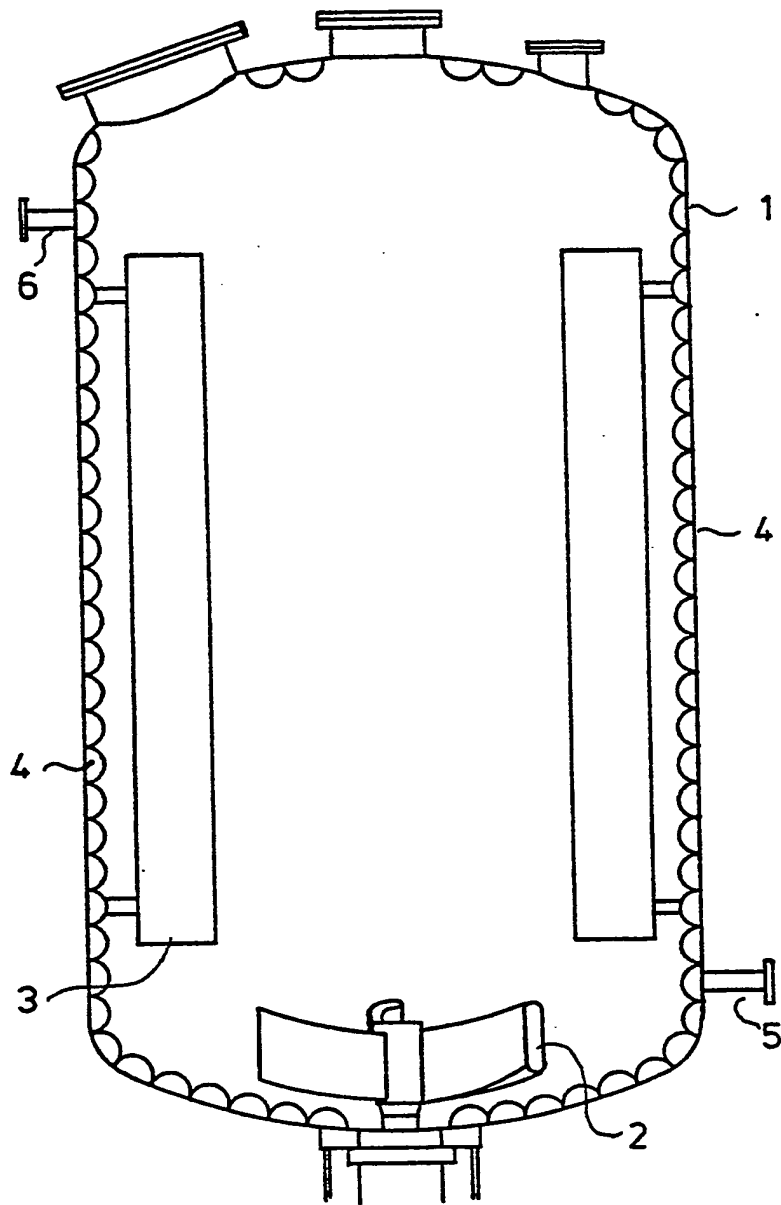
2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Druck des Kühl- oder Heizmediums in dem Raum zwischen
der Wand des Behälters und der darauf angebrachten Wärme-
25 tauschfläche dem Druck innerhalb des Behälters stetig
angepaßt wird.

3) Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch
1 oder 2, bestehend aus einem mit Stromstörblechen ver-

sehenen Behälter, in welchem sich mindestens ein mehrflügeliges Rührwerk befindet, und auf dessen Wand Wärmetauschkonstruktionen angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauschkonstruktionen (4) auf der Innenwand des Behälters (1) angeordnet sind.

- 4) Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmetauschkonstruktion (4) eine Halbbroherschlange dient.
- 5) Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbbroherschlange eng gewickelt ist.
- 6) Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauschkonstruktion (4) wellblechartig ausgebildet ist.
- 7) Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmetauschkonstruktion (4) Kanäle aus Winkelprofilen dienen.
- 8) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauschkonstruktionen (4) aufgeschweißt sind.
- 9) Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2 zur Zuführung der Aufheizenergie und/oder zur Abführung der Reaktionswärme bei der Polymerisation von Monomeren, insbesondere bei der Suspensions-Polymerisation von Vinylchlorid.







Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0012410

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 5036

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	GB - A - 1 453 614 (WIDNES FOUNDRY & ENGINEERING) * Seite 1, Zeilen 10-20; Seite 1, Zeile 45 bis Seite 2, Zeile 2; Seite 2, Zeilen 14-62; Abbildungen 1-3 *	1,3-6, 8	B 01 J 19/00 3/04 C 08 F 2/16// F 28 D 1/06
	--		
X	DE - B - 1 032 229 (SAURESCHUTZBAU MÜNCHEN) * Spalte 1, Zeilen 1-5; Spalte 1, Zeile 37 bis Spalte 2, Zeile 31; Spalte 3, Zeilen 26-68; Spalte 4, Zeilen 9-13; Abbildungen 1,2 *	1,3,4	
	--		
X	US - A - 2 545 371 (T. MAJONNIER) * Spalte 1, Zeilen 1-6; Spalte 3, Zeilen 19-22; Spalte 10, Zeile 46 bis Spalte 11, Zeile 5; Abbildung 29 *	1,3-5	B 01 J 14/00 19/00 3/00 3/04 C 08 F 2/16 2/18 F 28 D 1/06
	--		
A	DE - C - 709 968 (K. SUDHEIMER) * Anspruch; Abbildungen 1-3 *	3,7	
	--		
	DE - A - 1 910 824 (H. ROSEN) * Anspruch 2; Abbildung *	1,2	
	--		
A.	DE - A - 1 601 158 (A.G. WESER)		
A	DE - A - 2 005 145 (JACOB & KORVES)		
	./.		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 10-03-1980	Prüfer SIEM	

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 4 107 410 (B. TOEKES)</u> * Spalte 1, Zeilen 5-17; Spalte 2, Zeile 55 bis Spalte 4, Zeile 4; Abbildungen 2,4 * --	1,9	
DA	<u>DE - A - 2 032 700 (CHEM.WERKE HULS)</u> ----	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)